

明 細 書 AP20 Rec'd PCT/PTO 14 FEB 2006

主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法  
及び主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法

技術分野

本発明は、エンジニアリングプラスチックに代表される素材として利用されるポリマーの製造方法および主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法に関する。

背景技術

プラスチックは、安定かつ工業生産可能な有機素材として、様々な用途に応用されてきた。

特に、いわゆるエンジニアリングプラスチックと呼ばれるプラスチックは、ポリエチレンやポリスチレン等の一般的なプラスチックとは異なり、優れた機械的強度や耐熱性を有し、金属材料の代替ができる。近年では、エンジニアリングプラスチックはすぐれた機能素材として産業のあらゆる場面で活用されている。エンジニアリングプラスチックの中で、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテルなどは、汎用エンジニアリングプラスチックと呼ばれ、手ごろな性能を有し、価格も安いいため、産業での使用量が多い。

これら以外の、並外れた機械的強度や耐熱性を有するものは特殊エンジニアリングプラスチックないしはスーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれ、価格や成形性の点から限られた用途に使用されている。

特殊エンジニアリングプラスチックには、ポリイミド系、ポリサルフォン系、全芳香族ポリエステル系、液晶性ポリエステル、ポリケトン系、シアネート系、ポリフェニレンスルフィド系等がある。

エンジニアリングプラスチックの中でも、ポリケトン系は、主鎖にケトン基を有するポリマーである。主要なものとしては、ポリエーテルケトン（以下PEK

と略)、ポリエーテルエーテルケトン(以下PEEKと略)、ポリエーテルケトンケトン(以下PEKKと略)、その複合としてのポリアリルエーテルケトン、及び脂肪族ポリケトン等がある。

ポリアリルエーテルケトンは、射出成型可能な耐熱性ポリマーであり、剛直なケトン基と柔軟なエーテル結合の比率がポリマーの耐熱性を決定する要因である。また、ケトン基の比率が高いPEKやPEEKは高い耐熱性を有し、その熱変形温度は約300℃から約350℃であり、その連続使用温度は200℃から260℃であり、熱可塑性プラスチックの中では、最も優れた耐熱性を有する。PEEKは、融点が334℃であり、高い耐加水分解性、耐薬品性、耐放射線性、難燃性を有し、航空機、原子力発電、コンピュータ等の電子機器、ケーブル被覆材、コネクタ、自動車エンジン周辺部品、及び熱水ポンプハウジング等に使用されている。PEKは、PEEKより耐熱性、耐薬品性、難燃性、耐放射線性が高く、原子力発電や航空機関連部品に使用されている。

しかし、これらは高価なモノマーを原料としているため、コストダウンの余地が少なく将来的にも大型市場を形成することは難しいと予想される。

主鎖に芳香環を含む縮合系エンジニアリングプラスチックは、従来は二官能基間の縮合反応によって合成されてきたが、近年では大環状化合物の開環重合や脱水素直接重合などの新しい手法による合成が相次いで報告されている。

また、一方で、分子内に芳香環を含まないポリケトン、いわゆる脂肪族ポリケトン類も注目されている。シェル石油社で開発及び製造された脂肪族ポリケトン(商品名「カリロン(Caliron)」)は特殊エンジニアリングプラスチックであるが、分子内に芳香環を含まず、エチレンなどのオレフィンとCOという安い原料から製造されるため、広範囲で利用されることが望める。その用途としては、包装、容器、電気部材、電子部品、自動車部材、建築素材、ギヤ、摺動特性部品、接着剤、繊維等があり、これらの分野で脂肪族ケトンは注目を浴びている。

現在、脂肪族ポリケトン類は、パラジウム、ニッケル、コバルトなどの金属錯体を触媒として使用してエチレンやプロピレンなどのオレフィンと一酸化炭素を共重合させるという手法で主に合成されている(例えば、USP 4, 835, 2

50参照)。しかしながら、現状ではこれらの金属錯体の合成は極めて困難である。例えば、C. Bianchini et. al., *Macromolecules* 32, 4183-4193 (1999) には、パラジウム錯体の合成法が開示されている。

しかし、上記合成では石油原料を使用しているため、5ステップ以上の複雑な反応過程を経る必要があり、このことが製造コストの上昇の要因となっている。

また、脂肪族ポリケトン類の中でも、脂肪族ポリエーテルケトン、及び脂肪族ポリエーテルエーテルケトンなどに代表されるポリエーテルケトンポリマーの合成は未だ報告されていない。

従って、エンジニアリングプラスチックに代表される素材に利用可能な、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーを、取り扱いの容易な原料から合成できる製造方法、及びそれを利用した組成物の製造方法が必要とされている。

#### 発明の開示

本発明の第1のアスペクトは、触媒の存在下で、原料としての多価アルコールを重合させる、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法を提供する。

また、本発明の第2のアスペクトは、触媒の存在下で、原料としての多価アルコールを重合させる工程を有する主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法を提供する。

#### 図面の簡単な説明

本発明の好ましい態様は以下の図面を基に詳細に説明される。

図1は実施例1に使用されたグリセリンと硫酸との混合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図2は実施例1で得られた脂肪族ポリエーテルケトンの赤外吸収スペクトルを示す図である。

図3は実施例2で得られた脂肪族ポリエーテルエーテルケトンの赤外吸収スペクトルを示す図である。

図4は実施例3で得られた脂肪族ポリエーテルケトンとポリエーテルとのプロ

ック共重合体の赤外線スペクトルを示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法では、触媒の存在下で、原料としての多価アルコールを重合させており、ポリマーの硬度を向上させるケトン基を多価アルコールから合成することが可能となる。特に、ケトン基とエーテル基を有するが芳香族基を含まないポリエーテルケトンポリマーの製造において原料として石油ではなく石油より取り扱いが容易な多価アルコールを用いているので、反応工程が簡便であり、環境にやさしい。このため、本発明の製造方法は工業生産に適している。

本発明のポリマーの製造方法においては、酸化反応を伴う重合反応により主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーが得られる。更に脱水反応も伴う重合反応を起こすと脂肪族ポリエーテルケトンポリマーを得ることができる。従って、多価アルコールからポリケトンポリマーを製造するときは酸化触媒を用い、多価アルコールからポリエーテルケトンポリマーを製造するときには脱水酸化触媒を用いる。ただし、ポリエーテルケトンポリマーの製造において多価アルコールとしてポリエーテルポリオールを用いる場合には、酸化触媒もしくは脱水酸化触媒を用いればよい。なお、ここで酸化触媒とは、二級水酸基を酸化し、水酸基同士を脱水縮合する触媒を指す。また、触媒は液体でも固体でも構わないが、触媒と多価アルコールとが容易に混合し触媒作用を好適に生じさせることができる点から水溶液であることが好ましい。触媒はポリマーの熱分解温度以下で揮発することが好ましい。あるいは、不揮発性の触媒の場合には、ポリマーからその一部あるいは全部が除去されるようにポリマーの熱分解温度以下で熱分解することが好ましい。このような触媒は、硫酸、硝酸、過酸化水素水、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{CrCl}_3$ 、及び $\text{NaOCl}$ から選択することができる。効率よく脱水反応及び酸化反応を生じさせることができ、安価で、取り扱いが容易である点から触媒が硫酸であることが特に好適である。

この触媒の使用量（添加量）は、原料 1 g に対して 0.1 mg ~ 100 mg で

あることが好ましく、より好ましくは0.5mg～80mgであり、さらに好ましくは5mg～50mgである。触媒の量が少なすぎると重合反応が生じにくくなることもあり、逆に触媒が多すぎると得られるポリマー（組成物）が発泡することがある。

原料としての多価アルコールは、二級アルコールと一級アルコールとを一分子内に有することが好適である。このような多価アルコールとしては、グリセリン、1, 3, 5-Trihydroxypentane、1, 2, 4-Trihydroxybutane、1, 2, 6-Trihydroxyhexaneが挙げられる。グリセリンは安価であり、環境にやさしく、また脱水及び酸化反応触媒を用いた重合反応を容易に生じさせることができる点で特に好ましい。

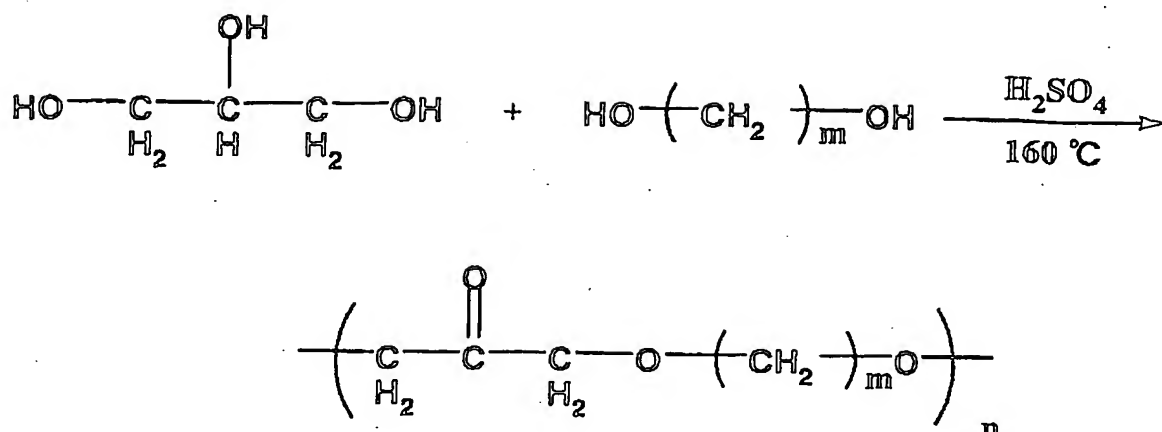
多価アルコールは比較的容易に重合させることができるため、多価アルコール単体ではなくその重合体（例えば、ポリグリセリン）を原料として用いてもよい。ただし、多価アルコールの単量体と脱水酸化触媒を用いてポリエーテルケトンポリマーを合成する場合には、脱水反応と酸化反応を同時に起こすことができ、ポリエーテルポリオールを合成する工程が簡略化される。このため、取り扱いが容易である限り単量体の方が重合体よりも好ましい。

ポリエーテルケトンポリマーにおいて、一般に、ケトン基はポリマーの硬度を向上させ、エーテル基はポリマーの柔軟性を向上させる。従って、それぞれの数を調整することで、ポリマーの硬度等の力学的性質を制御することが可能である。つまりポリマー中のエーテル結合の比率を増やせばポリマーの柔軟性は向上し、逆にケトン基の比率を増やせばポリマーの硬度は増す。

本発明の方法では、ケトン基は原料である多価アルコールから生成させる。このため、原料として、多価アルコールにジオール化合物（例えばエチレングリコールなど）を混ぜた混合物を用いてこれを重合させると、ポリマー分子中のエーテル結合の比率を増やすことができる。これはジオール化合物からはエーテル結合しか生じないからである。従って、多価アルコールとジオール化合物との混合比率を変えれば、ポリマーの柔軟性を制御することができる。

例えば、多価アルコールとしてのグリセリンとジオール化合物とが交互に重合すれば、下記反応式で示されるように、ポリエーテルエーテルケトンを得ること

ができる。



また、多価アルコールとして複数のグリセリンの重合体と、複数のジオール化合物からは、ポリエーテルケトンとポリエーテルのブロック共重合体（後述する一般式（1）で表される構造単位と一般式（3）で表される構造単位とのブロック共重合体）を形成できる。

本発明の主鎖に複数のケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法においては、得られるポリマー中に水酸基が残るように重合反応を行うことも好適である。これにより、後述するような一般式（5）で表される構造単位を有し、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー、即ち、水溶性の安定したゲル状物質を得ることが可能となる。

例えば、触媒が硝酸である場合、硝酸の沸点である120℃あるいはそれ以上の温度で反応系を加熱して、完全に原料（例えばグリセリンやジオール）が重合する前に触媒である硝酸を消失させると、一部の水酸基がケトン基の合成に使用されず、水酸基が部分的に残るゲル状態の高分子を得ることができる。

ゲル状物質（高分子ゲル）は粘性を持ち、塗布時や形成時に流動しにくいので、フィルムや構造物を作製するのに適している。上記高分子ゲルに硫酸を添加し、得られた混合物を塗布や形成し、次いでこの混合物層を例えば150℃程度まで加熱することにより硬化したポリマーを製造することができる。

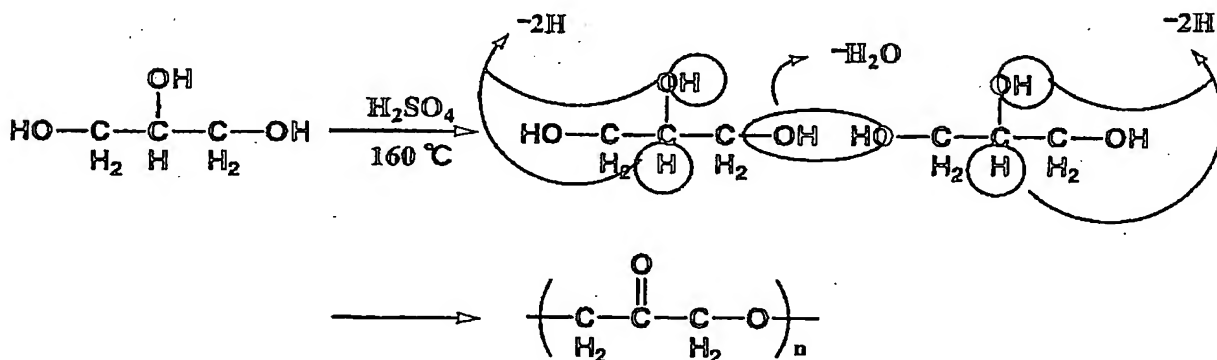
また、重合反応を生じさせるには、上記触媒を用いると共に、反応系を加熱す

ることが好適である。加熱の方法には特に制限はないが、電磁波による加熱が効率よく重合反応を生じさせることができる点で好適である。

本発明の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法を具体例を用いて説明する。

例えば、原料としてグリセリンを用い、脱水触媒として硫酸を用いた場合、下記反応式に示すように、一級アルコール間の脱水縮合反応と二級アルコールの酸化反応が起こる。脱水縮合反応では、硫酸の脱水作用でグリセリン分子の2つの一級アルコールから水分子が脱離し、エーテル結合が生成する。酸化反応では二級アルコールの $=\text{CHOH}$ 基から水素原子が二つ脱離し、ケトン基ができる。

このときの生成物は脂肪族ポリエーテルケトンである。この生成物中には上述のように未反応の水酸基が存在していてもよい。また、この水酸基は、水酸基と反応できる官能基を持つ分子によって化学的に修飾されてもよい。また、一級アルコールと二級アルコールが脱水縮合してもよく、さらには、二級アルコール同士が脱水縮合してもよい。



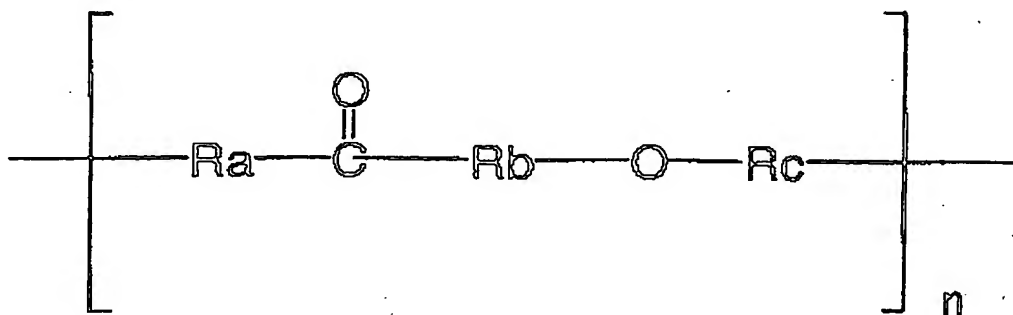
このように、エンジニアリングプラスチックに代表される素材に利用可能な、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーを、取り扱いの容易な原料から合成できる。

以下、本発明の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法により、特に好適に得られるポリエーテルケトンポリマーについて説明する。

この脂肪族ポリエーテルケトンポリマーは、基本骨格として、下記一般式（1）

）で表される構造単位を有しており、芳香環を含まない。脂肪族ポリエーテルケトンポリマーには、例えば、ポリマーを硬化させる役割のケトン基と、ポリマーを軟化させる役割のエーテル結合とが存在しており、それぞれの数を調整することで、熱的安定性を保ったまま、ポリマーの硬度等の力学的性質を制御することが可能である。よってこの脂肪族ポリエーテルケトンポリマーはエンジニアリングプラスチックに代表される素材として有用である。

### 一般式（１）



一般式（１）中、R a及びR bは、それぞれ独立に、置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基を示し、R cは末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示す。nは２～１００００の整数を示す。なお、このポリマーには一般式（１）におけるケトン基C＝OがCHOH基に置き換わっている部分が存在してもよい（一般式（５））。また、このポリマーは他のポリマーとブロック共重合体を形成してもよい。

上記２価の脂肪族炭化水素基としては炭素数１～２０のものが挙げられる。このような脂肪族炭化水素基は直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。直鎖状の脂肪族炭化水素基としては炭素数１～２０のアルキル鎖が挙げられる。また、末端にエーテル結合を有する２価の脂肪族炭化水素基としては、これらの脂肪族炭化水素基の末端にエーテル結合（－Ｏ－）を有するものが挙げられる。

また、上記２価の脂肪族炭化水素基が有し得る置換基としては、－COOR、

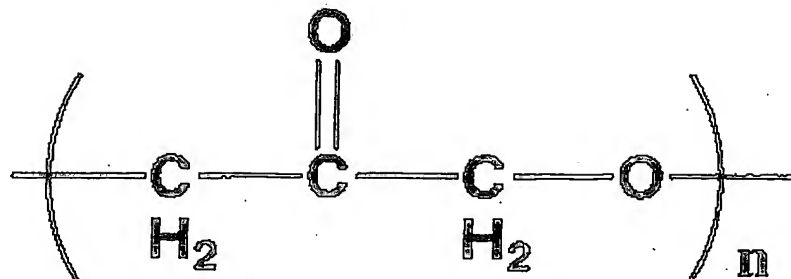
$-\text{COX}$ 、 $-\text{MgX}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}'\text{CHOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}'_3$ 等が挙げられる。ここで、 $\text{X}$ はハロゲンを示し、 $\text{R}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}'$ は、それぞれ独立に、置換又は未置換の炭化水素基を示す。

上記 $\text{R}_a$ 及び $\text{R}_b$ の具体例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHNH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{NH}_2)_2-$ 、 $-\text{CHCN}-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})_2-$ 、 $-\text{CHOH}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CHSH}-$ 、 $-\text{C}(\text{SH})_2-$ 、 $-\text{CHCOOH}-$ 、 $-\text{C}(\text{COOH})_2-$ 、 $-\text{CHX}-$ 、 $-\text{CX}_2-$ が挙げられ、これらの繰り返しあるいはこれらの組合せを使用することもできる。ここで、 $\text{X}$ はハロゲンを示す。

一方、 $\text{R}_c$ の具体例としては、単結合、又は $-\text{R}_c'-\text{O}-$ で表現される、末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の2価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。 $\text{R}_c'$ としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHNH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{NH}_2)_2-$ 、 $-\text{CHCN}-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})_2-$ 、 $-\text{CHOH}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})_2-$ 、 $-\text{CHSH}-$ 、 $-\text{C}(\text{SH})_2-$ 、 $-\text{CHCOOH}-$ 、 $-\text{C}(\text{COOH})_2-$ 、 $-\text{CHX}-$ 、 $-\text{CX}_2-$ が挙げられ、これら $\text{R}_c'$ の繰り返しやこれらの組合せも使用できる。また、 $-\text{R}_c'-\text{O}-$ の繰り返しでもよく、 $\text{R}_c'$ が異なる複数の $-\text{R}_c'-\text{O}-$ 構造を組み合わせても良い。ここで、 $\text{X}$ はハロゲンを示す。

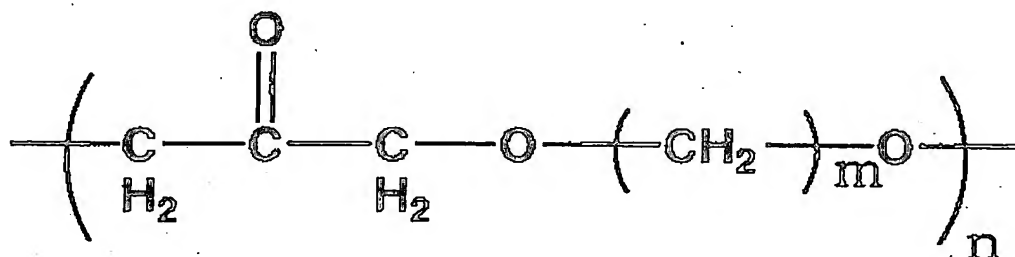
多価アルコールとしてグリセリンを用いた場合、上記一般式(1)で表される構造単位が下記構造式(2)であらわされる構造単位であるポリエーテルケトンポリマーが得られる。下記構造式(2)中、 $n$ は2～10000の整数を示す。

## 構造式 (2)

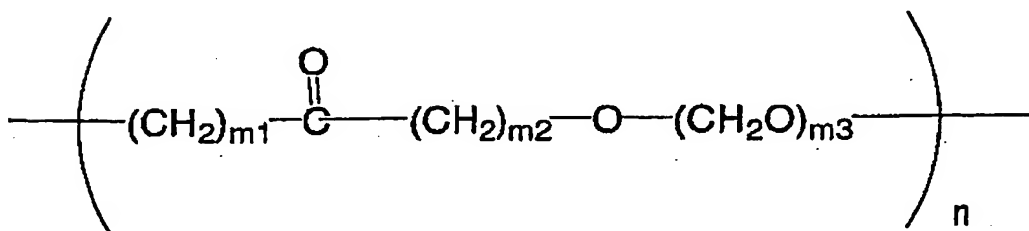
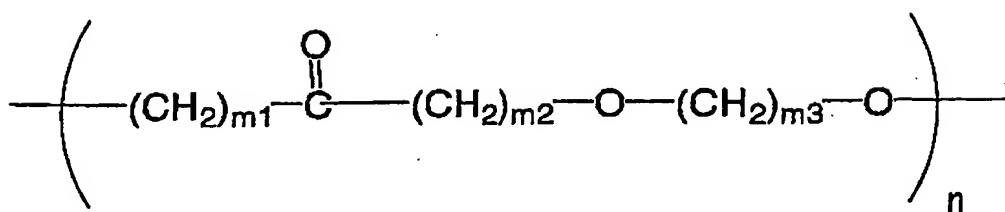
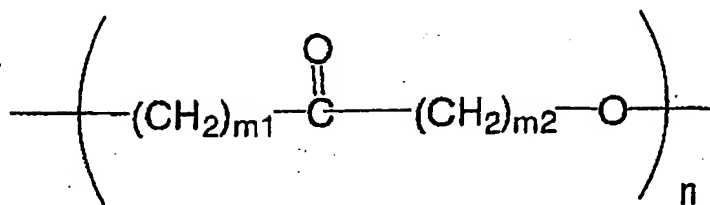


また、原料である多価アルコールとしてグリセリンとエチレングリコールを用いた場合、構造式 (3) で表される構造単位を有するポリエーテルエーテルケトンポリマーが得られる。下記構造式 (3) 中、 $m$  は 1 ～ 20 の整数、 $n$  は 2 ～ 1000 の整数を示す。

## 構造式 (3)



ポリエーテルケトンポリマーとしては、一般式 (1) で表される構造単位が下記構造式で表されるものも例示される。下記構造式中、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$  はそれぞれ独立に 1 ～ 20 の整数であり、 $n$  は 2 ～ 10000 の整数を示す。



脂肪族ポリエーテルケトンポリマーでは、その末端基を、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ （Rは、置換又は未置換の炭化水素基を表す）、 $-\text{COX}$ （Xはハロゲン原子）、 $-\text{NH}_2$ 及び $\text{NCO}$ よりなる群から選択することができる。

脂肪族ポリエーテルケトンポリマーの重量平均分子量は84以上100万以下であることが好ましく、より好ましくは500以上50万以下であり、さらに好ましくは1000以上10万以下である。

脂肪族ポリエーテルケトンポリマーにおけるエーテル結合とケトン基との比率（エーテル結合／ケトン基）は0.01～100であることが好ましく、より好ましくは0.04～25である。

なお、前述のように、ケトン基はポリマーの硬度を向上させ、エーテル基はポ

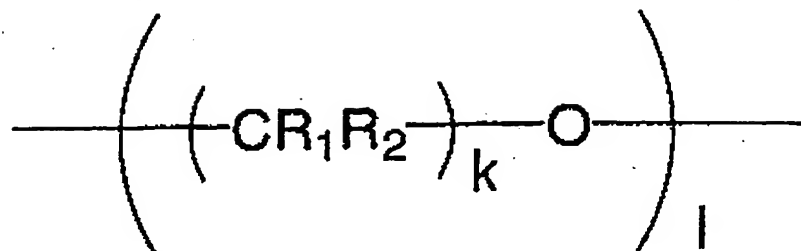
リマーの柔軟性を向上させる。従って、ポリマーにおいてケトン基の数とエーテル基の数を調整することで組成物の力学的強度を制御することが可能である。

本発明の方法により、原料である多価アルコールから、一般式(1)で表される構造単位を鎖中に有し、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーを合成することが可能となる。なお、一般式(1)で表される、単一の構造単位が繰り返される重合体を合成してもよいし、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ の少なくとも一つが異なる構造を有する、一般式(1)で表される複数の構造単位の重合体を合成してもよい。

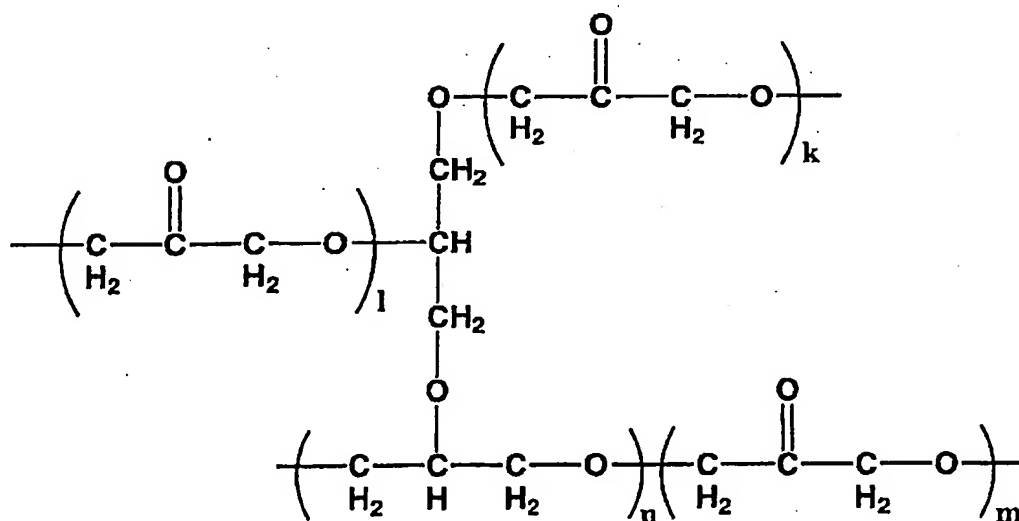
また、一般式(1)で表される構造単位と、他の構造単位(但し、芳香族基を含まない構造単位)との共重合体を合成してもよい。

このような重合体として、具体的には、一般式(1)で表される構造単位と下記一般式(4)で表されるポリエーテルとで構成される重合体、例えば、これらを要素とするブロック共重合体(ポリエーテルケトン部位と、ポリエーテル部位とからなるブロック共重合体)が挙げられる。具体的には、構造式(2)で表される構造単位で構成されるポリエーテルケトンとポリエーテルとからなるブロック共重合体が挙げられる。このような重合体において、一般式(1)中の $n$ および(4)中の $k$ 、 $l$ はそれぞれ1~20の整数、1~5000の整数、1~5000の整数である。また、一般式(4)において $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に水素またはアルキル基である。また、一般式(1)で表される構造単位の一部が、後述の一般式(5)で表される構造で示す水酸基が残った構造に置き換えられてもよい。

## 一般式 (4)



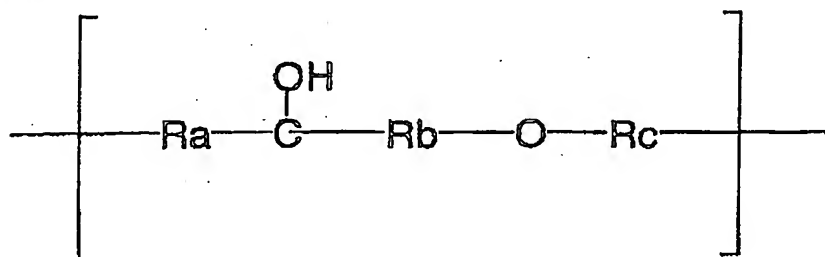
脂肪族ポリエーテルケトンポリマーを、このポリマーが架橋構造を有するように合成してもよい。ケトン基とエーテル結合を組み合わせた架橋構造を有することにより、力学的にも熱的にもより安定な組成物を得ることが可能となる。例えば、そのようなポリマーとして、一般式(1)で表される構造単位を、グリセリンや、脂肪族ジオールで架橋した架橋体が挙げられる。具体的には、下記構造で示されるように、構造式(2)で表される構造単位を、グリセリンや、脂肪族ジオール化合物で架橋した架橋体が挙げられる。



水酸基を実質的に含まない、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーは化学的に極めて安定である。一方、水酸基を有する、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーは安定した水溶性のゲル状ポリマー（高分子ゲル）である。このゲル状のポリマーは、粘性を持ち、塗布時や形成時に流動しないので、フィルムや構造物を作製するのに適している。基体上へ供給（塗布や形成等）後の加熱により簡便に所望の形状に硬化すると共に架橋構造が形成されたポリマーからなる組成物を得ることができる。なお、この水酸基が、水酸基と反応できる官能基を持つ分子で化学的に修飾されてもよい。

この水酸基は、原料である多価アルコールに由来し且つ一般式（１）で表される構造単位におけるケトン基の合成に使用されずにポリマー中に残った水酸基である。つまり、脂肪族ポリエーテルケトンポリマーは、当該ポリマーを構成する鎖中に、下記一般式（５）で表される構造単位を有することができる。一般式（５）で表される構造単位は、ポリマーの合成時にケトン基の合成に使用されなかった水酸基がそのまま残った部位と一般式（１）で表される構造単位とを部分的に有している。

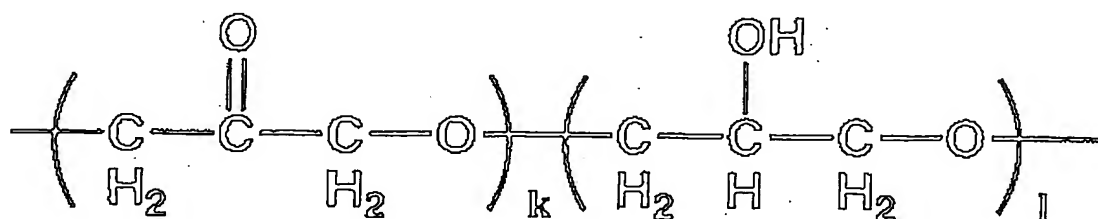
### 一般式（５）



一般式（５）中、R a 及び R b は、それぞれ独立に、置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基を示し、R c は末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示す。なお、一般式（５）における R a、R b、及び R c は、一般式（１）における R a、R b、及び R c と同義である。

また、水酸基は、一般式（１）で表される構造単位及びブロック共重合体を構

成する他の構造単位のいずれ又は双方に含まれてもよい。具体的には、例えば、下記構造に示すように、構造式（２）で表される構造単位で構成されるポリエーテルケトンとポリエーテルとのブロック共重合体（一般式（１）で表される構造単位と一般式（４）で表される構造単位とのブロック共重合体）はそのポリエーテル部位に水酸基を有することができる。



以上、説明したポリケトンポリマーは、エンジニアリングプラスチックに代表される素材に好適に利用することができる。

#### 主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法

本発明の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法は、上記本発明の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法を適用したものである。

本発明の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法は原料としての多価アルコールを重合させる上記工程を有しており、得られる組成物は種々のエンジニアリングプラスチックを始めとする多様な用途に利用することができる。また、その形状は特に制限はなく、得られる組成物は任意の形状の成形体でもよいし、フィルムであってもよい。特に、得られるポリマー中に水酸基が残るように前記重合反応を行った場合、得られるゲル状物質を基体上に供給（塗布或いは成形）した後加熱して硬化（架橋）させるとよい。これにより、例えば厚さ 1 nm～1 mm のフィルムを簡易に成形可能である。なお、この際ゲル状物質を水溶液化すると溶液の粘度調整が容易になる。

また、本発明の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法においては、上述した原料と共に、導電粉体を使用することができる。導電粉体

が組成物（あるいは主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー）に含まれることで、この組成物を電極（電気化学測定用電極も含む）や、電磁シールド、フィルムなどの電氣的用途の部材に使用することができる。

導電粉体としては、例えば、銅、金、銀、等の金属微粒子が適宜使用できる。この導電粉体は組成物中に一様に分散していてもよいし、例えば表面の導電粉体濃度が他の部分のそれより高くなっているてもよい。

また、導電粉体としてカーボンナノチューブを用いることもできる。カーボンナノチューブは、高い電気伝導性を有するだけでなく熱伝導性も有する。また、カーボンナノチューブはゲージ物質である故に強靱性と柔軟性を併せ持つ。このため、カーボンナノチューブが組成物中に含まれることで、組成物の伝導性や柔軟性が向上し、より多様な用途に組成物を適用することができる。

なお、合成時に多価アルコールと導電粉体を混合した混合液を用いる方が好ましいが、多価アルコールと導電粉体を別々に基板上に供給し、基板上にさらに触媒を供給し、合成を行ってもよい。

多価アルコールと重合する官能基が結合したカーボンナノチューブを、ポリマーの原料となる多価アルコールと混合した混合物から、ポリマーひいては組成物を形成する場合には、多価アルコール同士間だけでなく、多価アルコールとカーボンナノチューブに結合した官能基との間、及び／又は、ポリマー中に残存する置換基同士の間でも重合が生じ得る。

従って、形成されるポリマーは、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーと、カーボンナノチューブと、多価アルコールの重合体が複合した構造を有する。このようにポリマーとカーボンナノチューブが複合しているので、得られるポリマー、ひいてはこのポリマーを含む組成物は、高い柔軟性と高い耐熱性を併せ持つ。

ポリマーの原料となる多価アルコールとの間で重合を生じる、カーボンナノチューブを修飾する官能基としては、 $-COOR$ 、 $-COX$ 、 $-NCO$ （ $R$ は置換又は未置換の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示す）が挙げられる。カーボンナノチューブがこのような官能基を有することにより、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーとカーボンナノチューブが複合したポリマー、ひいては組成

物を合成することが可能となる。官能基がカーボンナノチューブを比較的修飾しやすい-COOHである場合、複合化された構造を形成することが容易となる。

なお、カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブでも、二層以上の多層カーボンナノチューブでも構わない。いずれのカーボンナノチューブを用いるか、あるいは双方を混合するかは、適宜、選択すればよい。また、単層カーボンナノチューブの変種であるカーボンナノホーン（一方の端部から他方の端部まで連続的に径が増加するホーン型のもの）、カーボンナノコイル（全体がスパイラル状のコイル型のもの）、カーボンナノビーズ（中心にチューブを有し、これがアモルファスカーボン等からなる球状のビーズを貫通しているもの）、カップスタック型ナノチューブ、及びカーボンナノホーン並びにアモルファスカーボンで外周を覆われたカーボンナノチューブ等、厳密にはチューブ形状をしていないものも、カーボンナノチューブとして用いることができる。

さらに、カーボンナノチューブ中に金属等が内包されている金属内包ナノチューブ、フラーレン又は金属内包フラーレンがカーボンナノチューブ中に内包されるピーポッドナノチューブ等、何らかの物質をカーボンナノチューブ中に内包したカーボンナノチューブも、カーボンナノチューブとして用いることができる。

以上のように、本発明においては、一般的なカーボンナノチューブのみならず、その変種や、種々の修飾が為されたカーボンナノチューブ等、いずれの形態のカーボンナノチューブも、その反応性の点から問題なく使用することができる。したがって、本発明における「カーボンナノチューブ」の概念には、これらのものの全てが含まれる。

一方、従来、カーボンナノチューブを寄せ集めて相互に接触させることでカーボンナノチューブ間の相互作用の効果を狙った構造体の製造においては、この構造体を樹脂などで封止しなければカーボンナノチューブの集積物が飛散してしまい安定な構造体を得ることができなかった。また、樹脂で封止する場合には、樹脂の塗布により、パターンニング前にカーボンナノチューブが流動したり、カーボンナノチューブの接触部位間に樹脂が流入してカーボンナノチューブ同士の接触を阻害し、結局カーボンナノチューブ同士の接触による効果が得られなかった。

また、予め樹脂溶液中にカーボンナノチューブを分散させた分散液を基体に塗

布する場合には、カーボンナノチューブの濃度をかなり高くしない限り、カーボンナノチューブ同士が局所的にしか接触しなかったり、また網目の空隙のサイズが大きくなり、カーボンナノチューブが離散した隙間の多い塗布層が形成されてしまう。このような場合、カーボンナノチューブを塗布層に含有した効果が薄らいでしまう。

本発明では、上記ポリエーテルケトンポリマーの合成時に、例えば原料である多価アルコール（例えばグリセリン）中に、 $-COOH$ 基等の官能基を付加したカーボンナノチューブを分散させ、得られた分散物に触媒（例えば硫酸）を添加する。この状態で前記方法で重合を開始すれば、カーボンナノチューブを高密度に含有した構造体を製造できる。

前記官能基が $-COOR$ （ $R$ は、置換又は未置換の炭化水素基）であり、且つ前記ポリマー原料としてグリセリンを用いた場合、水酸基2つがカーボンナノチューブとの化学結合に寄与すれば複数のカーボンナノチューブとポリマー分子が相互に結合する結合部位は $-COOCH_2CHOHCH_2OCO-$ あるいは $-COOCH_2CH(OCO-)CH_2OH$ となり、水酸基3つがカーボンナノチューブとの化学結合に寄与すれば前記結合部位は $-COOCH_2CH(OCO-)CH_2OCO-$ となる。架橋部位の化学構造は上記2つからなる群より選ばれるいずれかであって構わない。

特に、カーボンナノチューブを含む組成物のフィルムを製造する場合、基体の表面に、硫酸を適量添加したグリセリンに、官能基を有するカーボンナノチューブを分散させた混合液を室温で塗布する塗布工程で、基体の全面あるいはその表面の一部に、混合液による塗布膜を形成する。そして、続く重合工程で、この塗布により得られた塗布膜を熱硬化して、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造（架橋構造）を有するカーボンナノチューブフィルムを形成する。

そして、このフィルム状のカーボンナノチューブ含有組成物層をパターニングして目的に応じたパターンを形成する。ここで、パターニングは、既に上記重合工程によりカーボンナノチューブ含有組成物層の構造自体が安定化した状態で行われるため、パターニング工程においてカーボンナノチューブが飛散することが

なく、目的に応じたパターン形成が可能となる。

このパターニング工程としては、以下A及びBの2つの態様を挙げることができる。

A：前記基体表面上の目的に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ含有組成物層をドライエッチングし、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去することにより、前記カーボンナノチューブ含有組成物層をパターニングする工程（態様）

前記パターニング工程は、パターン領域のカーボンナノチューブ含有組成物層の上にマスク層（好ましくは、フォトレジスト等の樹脂層もしくは金属マスク）を設ける工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ含有組成物層及びマスク層が積層された面をドライエッチング（好ましくは、酸素分子のラジカルを使用する。当該酸素分子のラジカルは、酸素分子に紫外線を照射することにより発生させることができる。）することにより、前記領域以外の領域の露出しているカーボンナノチューブ含有組成物層、つまりマスク層で覆われていないカーボンナノチューブ含有組成物層、を除去する工程という2つの工程を有していてもよい。マスク層形成工程で設けられたマスク層が前記フォトレジスト等の樹脂層である場合には、除去工程に引き続いてさらに樹脂層を剥離する工程を設けることで、パターニングされたカーボンナノチューブ含有組成物層、つまりマスク層で覆われていたカーボンナノチューブ含有組成物層を露出させることができる。

あるいは、前記基体表面上の目的に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ含有組成物層にガス分子のイオンをイオンビームとして選択的に照射して、当該領域のカーボンナノチューブ含有組成物層を除去することにより、前記パターニング工程を行ってもよい。

B：カーボンナノチューブをグリセリン等に分散させた分散物に硫酸等の脱水触媒を添加した分散液（以下カーボンナノチューブ分散液）、もしくは、前記ゲル状のポリマー（組成物）にカーボンナノチューブを分散させた分散物に硫酸等の脱水触媒を添加したゲル（以下カーボンナノチューブ分散ゲル）を作製し、分散液又は分散ゲルを基体上に目的に応じたパターン状に印刷する工程と、印刷されたカーボンナノチューブ分散液層、もしくはカーボンナノチューブ分散ゲル層

を熱硬化させる工程とを含む態様。

なお、パターンニングは、A、Bいずれの態様でもかまわない。

本発明の脂肪族ポリケトン類含有組成物の製造方法においては、本発明により得られる主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーを他のポリマー（例えば、ポリエーテルなど）とブレンドしてもよい。あるいは、異なる構成（一般式（1）におけるR a、R b、R cの少なくともいずれかが異なる構成）を有する、主鎖にケトン基を有する複数の脂肪族ポリマーをブレンドしてもよい。

以下、本発明で得られる脂肪族ポリケトン類含有組成物に特に好適に含まれる脂肪族ポリエーテルケトンポリマーの各種特性を示す。

分解温度は300℃～600℃であることが好ましく、より好ましくは350℃～600℃である。分解温度は熱重量分析により測定することができる。

弾性率は0.1GPa～1000GPaであることが好ましく、より好ましくは1GPa～1000GPaである。弾性率は、試料に付加加重をかけることにより得られる応力と、その時のひずみから計算することができる。

導電率は $10^{-15}\text{S/cm}$ ～ $100\text{S/cm}$ であることが好ましく、より好ましくは $10^{-10}\text{S/cm}$ ～ $100\text{S/cm}$ である。導電率は、試料の電流－電圧特性及び試料の断面積から求めることができる。

その他の特性としては、常温・常圧下で、水、アルコール、アセトン、ケトン、ハロゲン含有溶媒などの溶媒に対する不溶性が挙げられる。

### 実施例

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これらの実施例は本発明を制限するものではない。

#### 実施例1

原料としてのグリセリン（関東化学製）1mlと濃硫酸（96質量%水溶液、関東化学製）100 $\mu$ lを混ぜよく攪拌する。この混合液1mlをガラス基板上に滴下し、得られた層を160℃で15分間加熱する。このようにして得られた生成物の赤外吸収スペクトル（図1参照）では、加熱前の赤外吸収スペクトル（図2参照）には見られない1737 $\text{cm}^{-1}$ におけるカルボニル基の吸収、及び1

1200 cm<sup>-1</sup>におけるエーテル基の吸収が観測されることから、構造式(2)で表される構造単位で構成される脂肪族ポリエーテルケトン(n:100、重量平均分子量:720、エーテル基とケトン基との比率:1/1)が得られたことが確認される。元素分析の結果は、生成物が、51wt%の炭素、8wt%の水素、41wt%の酸素から構成されることを示す。これらの値が構造式(2)に対する計算値(50wt%の炭素、5wt%の水素、44wt%の酸素)とよく一致することからも、構造式(2)で表される構造単位で構成される脂肪族ポリエーテルケトンが得られたことが確認される。

この脂肪族ポリエーテルケトンプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率:1GPa

熱分解温度:380℃

導電率:10<sup>-10</sup>S/cm

#### 実施例1-1

原料としてさらにカルボン酸修飾カーボンナノチューブを0.15g使用する以外は、実施例1と同様にして、カーボンナノチューブが分散された脂肪族ポリエーテルケトンを得る。カルボン酸に修飾されたカーボンナノチューブは以下のように合成される。多層カーボンナノチューブ粉末(純度:90%、平均直径:30nm、平均長さ:3μm;サイエンスラボラトリー製)30mgを濃硝酸(60質量%水溶液、関東化学製)20mlに加え、得られた混合物を120℃で20時間還流し、カーボンナノチューブカルボン酸を合成する。得られた反応溶液の温度を室温に戻したのち、反応溶液を5000rpmで15分間遠心分離し、上澄み液と沈殿物に分ける。沈殿物を回収し、純水10mlに分散させる。得られた分散液を5000rpmで15分間遠心分離し、上澄み液と沈殿物に分けることにより沈殿物を1回洗浄する。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収することでカルボン酸修飾カーボンナノチューブを得る。

このカーボンナノチューブが分散された脂肪族ポリエーテルケトンプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率:5GPa

熱分解温度:380℃

導電率： $10^{-2} \text{ S/cm}$

## 実施例 2

グリセリン（関東化学製）1 ml と 1, 10-デカンジオール（関東化学製）4 ml と濃硫酸（96 質量%水溶液、関東化学製）100  $\mu\text{l}$  を混ぜよく攪拌する。この混合液 1 ml をガラス基板上に滴下し、得られた層を 160℃ で 15 分間加熱する。このようにして得られた生成物の赤外吸収スペクトル（図 3 参照）では、 $1737 \text{ cm}^{-1}$  におけるカルボニル基の吸収、及び  $1118 \text{ cm}^{-1}$  におけるエーテル基の吸収が観測されることから、構造式（3）で表される構造単位で構成される脂肪族ポリエーテルエーテルケトン（ $m:80$ 、 $n:10$ 、重量平均分子量：18000、エーテル基とケトン基との比率：2/1）が得られたことが確認される。

この脂肪族ポリエーテルエーテルケトンプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率：1 GPa

熱分解温度：380℃

導電率： $10^{-10} \text{ S/cm}$

## 実施例 2-1

原料としてさらにカルボン酸修飾カーボンナノチューブ（実施例 1-1 と同様にして作製されたカーボンナノチューブ）を 0.15 g 使用する以外は、実施例 2 と同様にして、カーボンナノチューブが分散された脂肪族ポリエーテルエーテルケトンを得る。

このカーボンナノチューブ分散脂肪族ポリエーテルエーテルケトンプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率：5 GPa

熱分解温度：380℃

導電率： $10^{-2} \text{ S/cm}$

## 実施例 3

グリセリン（関東化学製）1 ml と濃硫酸（96 質量%水溶液、関東化学製）100  $\mu\text{l}$  を混ぜよく攪拌する。この混合液を 150℃ で 5 分間加熱する（これ

を混合液Aと称する)。また、エチレングリコール(関東化学製) 1 ml と濃硫酸(96質量%水溶液、関東化学製) 100  $\mu$ l を混ぜよく攪拌する。この混合液を150℃で5分間加熱する(これを混合液Bと称する)。次に、混合液A 1 ml と混合液B 1 ml を混ぜよく攪拌したのち、得られた混合液をガラス基板上に滴下し、得られた層を190℃で15分間加熱する。このようにして得られた生成物の赤外吸収スペクトル(図4参照)では、1733  $\text{cm}^{-1}$ におけるカルボニル基の吸収、及び1120  $\text{cm}^{-1}$ におけるエーテル基の吸収が観測されることから、構造式(2)で表される構造単位で構成される脂肪族ポリエーテルケトンとポリエーテルとからなるブロック共重合体(一般式(1)で表される構造単位と一般式(4)で表される構造単位とのブロック共重合体( $n_1:60$ 、 $1:40$ 、 $k:2$ 、 $R_1$ 及び $R_2:H$ 、重量平均分子量:6100、エーテル基とケトン基との比率:100/40))が得られたことが確認される。

このブロック共重合体プラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率: 1 GPa

熱分解温度: 380℃

導電率:  $10^{-10} \text{ S/cm}$

#### 実施例3-1

原料としてさらにカルボン酸修飾カーボンナノチューブ(実施例1-1と同様に作製されたカーボンナノチューブ)を0.15 g使用する以外は、実施例3と同様にして、カーボンナノチューブが分散された脂肪族ポリエーテルケトンとポリエーテルとからなるブロック共重合体を得る。

このカーボンナノチューブ分散ブロック共重合体プラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率: 5 GPa

熱分解温度: 380℃

導電率:  $10^{-2} \text{ S/cm}$

#### 実施例3-2

混合液A及びBにおける触媒として、濃硫酸の代わりに濃硝酸(60質量%水溶液、関東化学製)を使用する以外は、実施例3-1と同様にして脂肪族ポリエ

ーテルケトンと、水酸基を有するポリエーテルと、からなるブロック共重合体を得る。このブロック共重合体はゲル状物質である。但し、このブロック共重合体における脂肪族ポリエーテルケトン部位はケトン基が水酸基に置き換わった構造（一般式（5）で表される構造）を部分的に有している。

このゲル状物質を基板上に塗布した後、得られた層を150℃で加熱してフィルム状のプラスチック構造体を得る。これにより、容易に、上記実施例3-1のプラスチックの特性と同様の特性を有するフィルム状のプラスチック構造体を得ることができる。

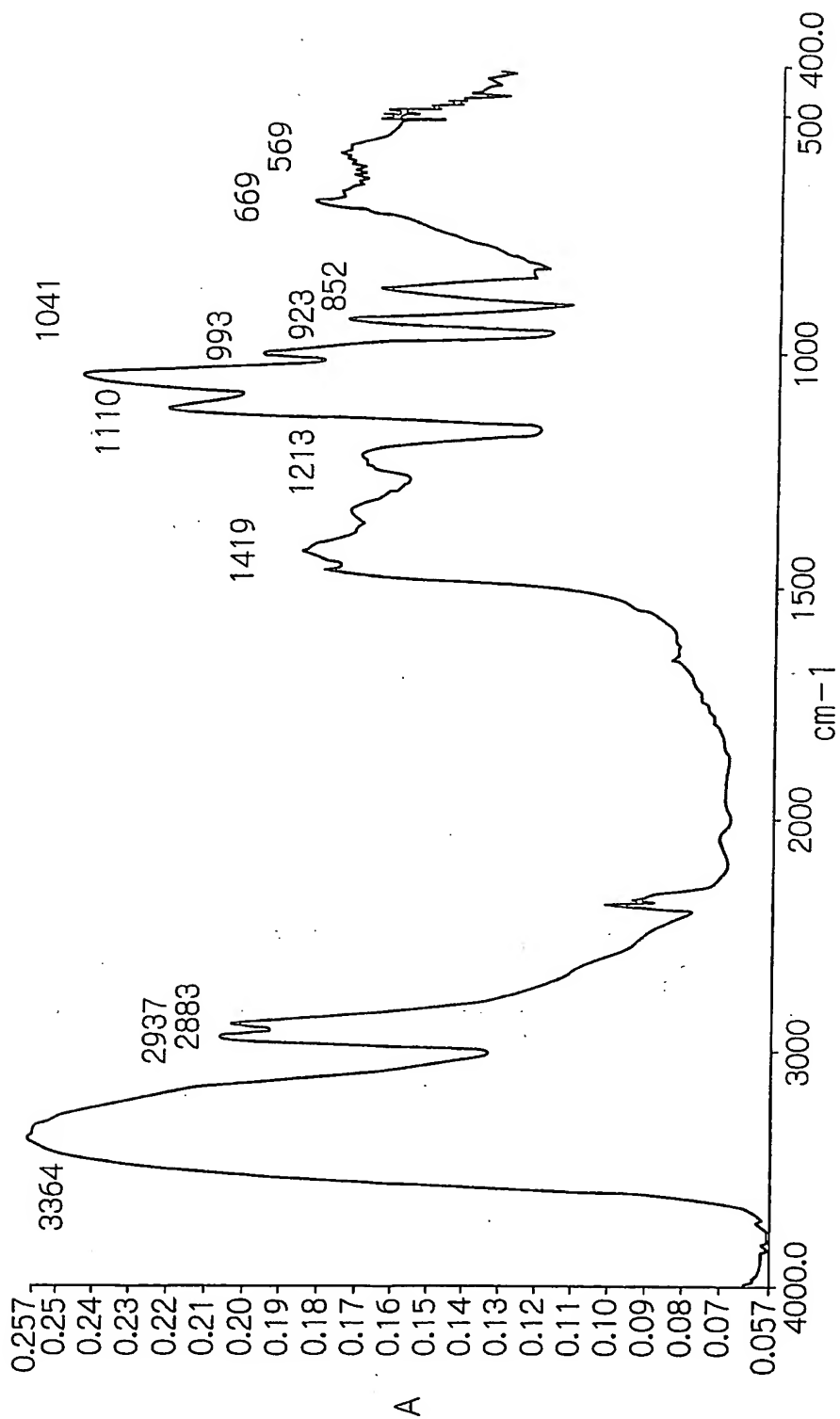
## 請求の範囲

1. 触媒の存在下で、原料としての多価アルコールを重合させる、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
2. 前記触媒が前記多価アルコールの水酸基の酸化触媒である請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
3. 前記触媒が前記多価アルコールの水酸基の脱水触媒である請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
4. 前記多価アルコールがポリエーテルポリオールである請求項2に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
5. 前記触媒が水溶液である請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
6. 前記触媒が揮発性である請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
7. 前記触媒が不揮発性であり、且つ該主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの分解温度以下で熱分解する請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
8. 前記触媒が、硫酸、硝酸、過酸化水素水、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CrO}_3\text{Cl}$ 、及び $\text{NaOCl}$ から選択される少なくとも一つを含む請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
9. 前記触媒が硫酸である請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
10. 前記多価アルコールが二級アルコールと一級アルコールとを一分子内に有する請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
11. 前記多価アルコールがグリセリンである請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
12. 前記原料として、前記多価アルコールとジオール化合物との混合物を用い、前記多価アルコール及び前記ジオール化合物を重合させる請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。

13. 重合時に前記原料を加熱する請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
14. 重合時に前記原料を電磁波で加熱する請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
15. 得られるポリマー中に水酸基が残るように前記重合を行う請求項1に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの製造方法。
16. 触媒の存在下で原料としての多価アルコールを重合させる工程を有する、主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
17. 前記触媒が前記多価アルコールの水酸基の酸化触媒である請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
18. 前記触媒が前記多価アルコールの水酸基の脱水触媒である請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
19. 前記多価アルコールがポリエーテルポリオールである請求項17に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
20. 前記触媒が水溶液である請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
21. 前記触媒が揮発性である請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
22. 前記触媒が不揮発性であり且つ該主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマーの分解温度以下で熱分解する請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
23. 前記触媒が、硫酸、硝酸、過酸化水素水、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CrO}_3\text{Cl}$ 、及び $\text{NaOCl}$ から選択される少なくとも一つを含む請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
24. 触媒が硫酸である請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
25. 前記多価アルコールが二級アルコールと一級アルコールとを一分子内に有する請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。

26. 前記多価アルコールがグリセリンである請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
27. 前記原料として、前記多価アルコールとジオール化合物との混合物を用い、前記多価アルコール及び前記ジオール化合物を重合させる請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
28. 重合時に前記原料を加熱する請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
29. 重合時に前記原料を電磁波で加熱する請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
30. 得られるポリマー中に水酸基が残るように前記原料を重合してゲル状物質を得、当該ゲル状物質を基体上に供給し、次いで加熱して硬化させる請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
31. 前記原料として、前記多価アルコールと導電粉体を用いる請求項16に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
32. 前記導電粉体が金属微粒子である請求項31に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
33. 前記導電粉体がカーボンナノチューブ及び官能基で修飾されたカーボンナノチューブの少なくとも一方である請求項31に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
34. 前記導電粉体が前記多価アルコールと重合する官能基で修飾されたカーボンナノチューブである請求項31に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。
35. 前記官能基がカルボン酸である請求項34に記載の主鎖にケトン基を有する脂肪族ポリマー含有組成物の製造方法。

図 1



—071802.SP-103/07/18-glycerine+H2SO4

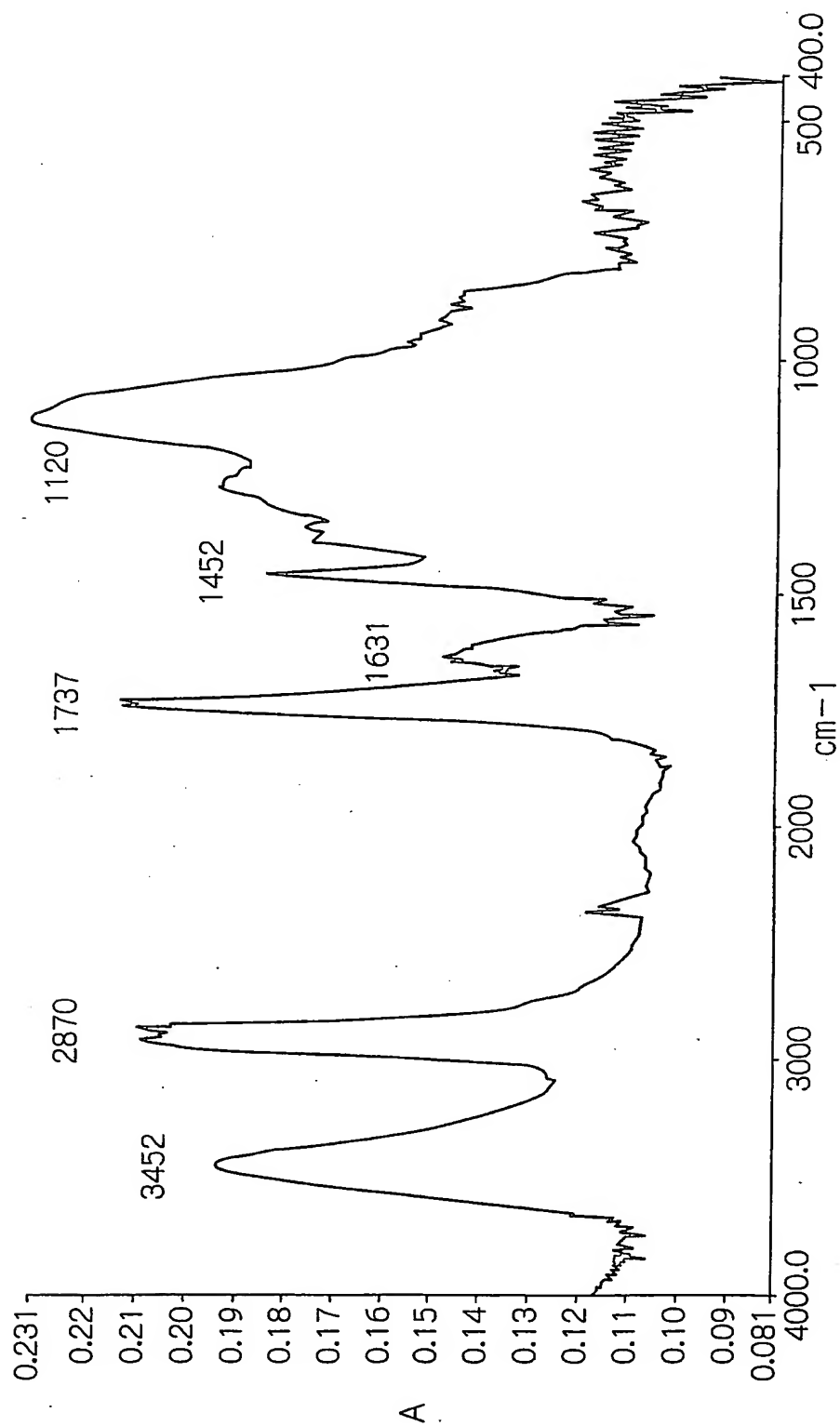
Instrument Model: System 2000 Date Created: Fri Jul 18 10:32:13 2003

Resolution: 4 cm<sup>-1</sup> Accumulations: 16 Spectrum Pathname: C:\PEL\_DATA\SPECTRA\SHIGE\071802.SP

Analyst:

Description: glycerine+H2SO4

图2



— 071601.SP-103/07/16-gly+H2SO4

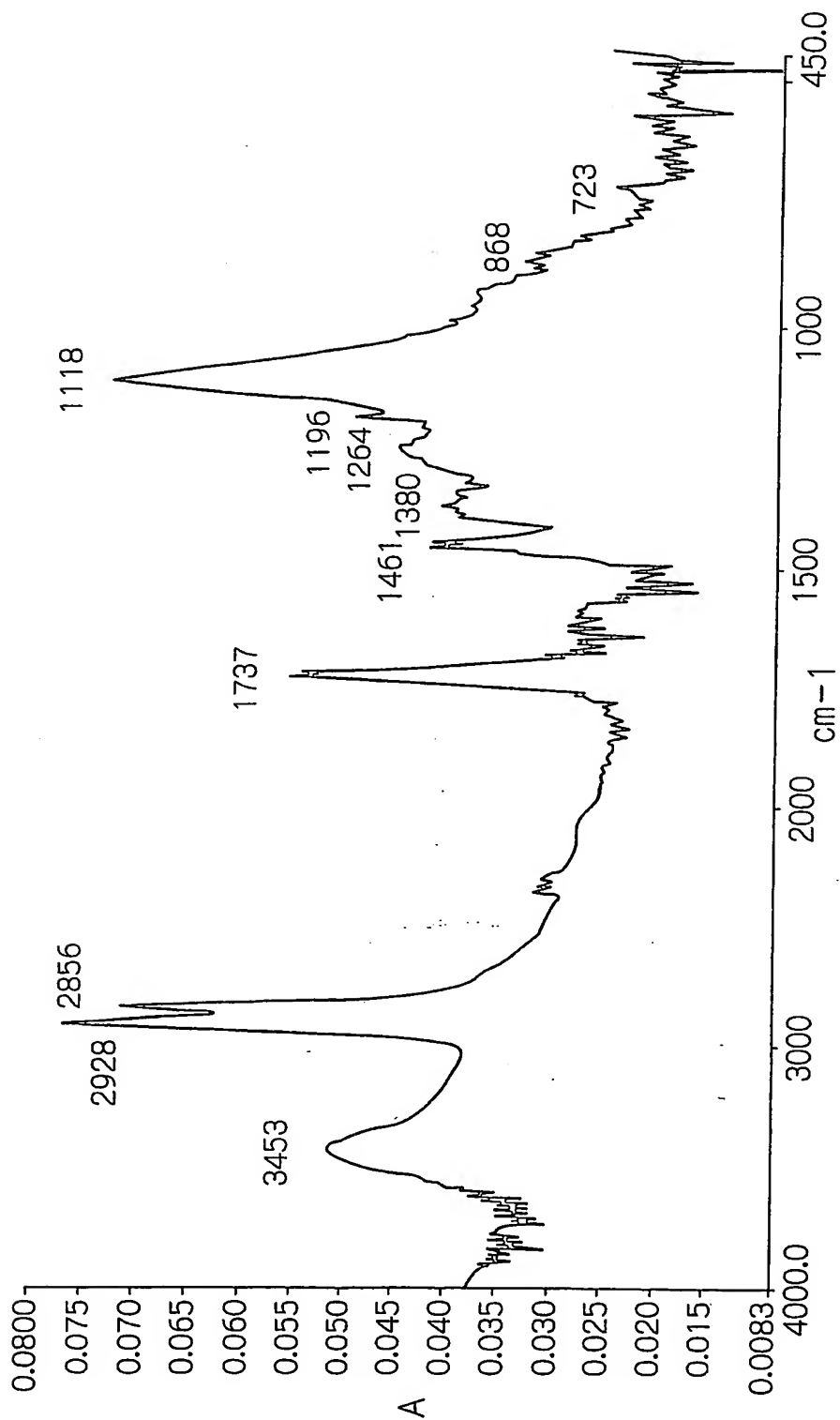
Instrument Model: System 2000 Date Created: Wed Jul 16 11:43:37 2003

Resolution: 4 cm⁻¹ Accumulations: 16 Spectrum Pathname: C:\PEL\_DATA\SPECTRA\SHIGE\071601.SP

Analyst:

Description: gly+H2SO4

3



—072401.SP-103/07/24-gly+1,10-dd H2SO4

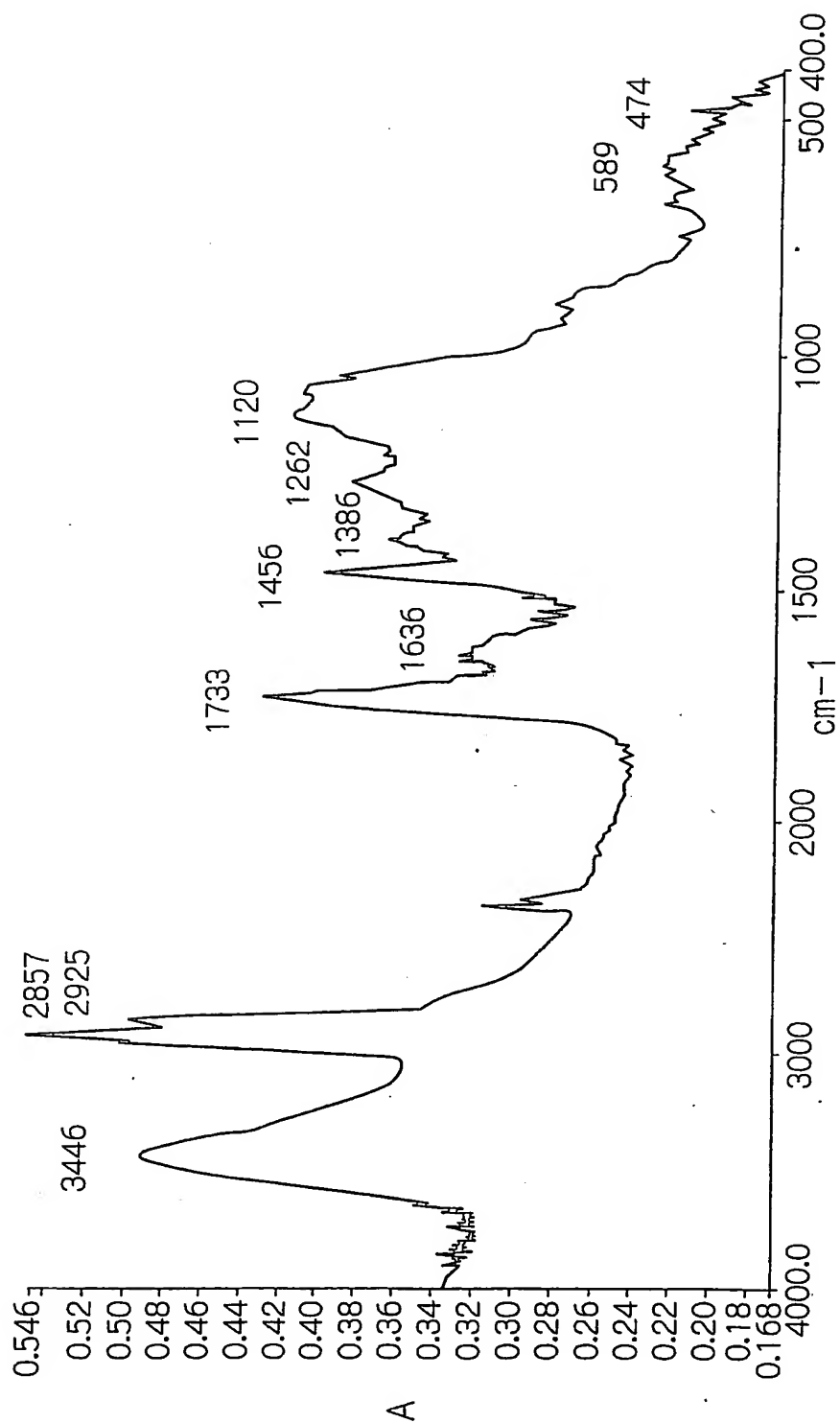
Instrument Model: System 2000 Date Created: Thu Jul 24 11:58:17 2003

Resolution: 4 cm<sup>-1</sup> Accumulations: 16 Spectrum Pathname: C:\PEL\_DATA\SPECTRA\KISHI\072401.SP

Analyst:

Description: gly+1,10-dd H2SO4

图4



— 030929.sp~103/09/29-b

Instrument Model: System 2000 Date Created: Mon Sep 29 16:59:31 2003

Resolution: 4 cm⁻¹ Accumulations: 16 Spectrum Pathname: c:\pel\_data\spectra\shige\030929.sp

Analyst:

Description: b

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006337

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/34, C08G67/00, C08L71/08, C08K3/08, C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/34, C08G67/00, C08L71/08, C08K3/08, C08K9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2004-182974 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claims; full text (Family: none)	1-29
A	JP 2003-517071 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 20 May, 2003 (20.05.03), Claims; full text & WO 01/44348 A1 & US 2002/0007043 A1 & EP 1246861 A1	1-29
A	JP 08-244176 A (Kuraray Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims; full text (Family: none)	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 July, 2004 (07.07.04)Date of mailing of the international search report  
27 July, 2004 (27.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006337

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-003931 A (Kawasaki Steel Corp.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims; full text (Family: none)	1-29 31, 32
A	JP 09-059506 A (Kao Corp.), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; full text (Family: none)	1-29
A	JP 11-181081 A (Toray Industries, Inc.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; full text (Family: none)	1-29
P, A	JP 2004-059826 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims; full text (Family: none)	1-33

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>1</sup> C 08 G 65 / 34、C 08 G 67 / 00、C 08 L 71 / 08、C 08 K 3 / 08、C 08 K 9 / 04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>1</sup> C 08 G 65 / 34、C 08 G 67 / 00、C 08 L 71 / 08、C 08 K 3 / 08、C 08 K 9 / 04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E A	J P 2004-182974 A (三菱化学株式会社)、 2004. 07. 02、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-29
A	J P 2003-517071 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー)、2003. 05. 20、 特許請求の範囲及び全文、& WO 01/44348 A1 & U S 2002/0007043 A1 & EP 1246861 A1	1-29
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07. 07. 2004	国際調査報告の発送日 27. 7. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子	4 J 3346
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 08-244176 A (株式会社クラレ)、 1996. 09. 24、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-29
A	JP 11-003931 A (川崎製鉄株式会社)、 1999. 01. 06、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-29, 31, 32
A	JP 09-059506 A (花王株式会社)、 1997. 03. 04、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-29
A	JP 11-181081 A (東レ株式会社)、 1999. 07. 06、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-29
PA	JP 2004-059826 A (住友ベークライト株式会社)、 2004. 02. 26、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-33